

Requested Patent: DE19754304A1

Title: ;

Abstracted Patent: DE19754304 ;

Publication Date: 1999-06-10 ;

Inventor(s):

BOENSEL HARALD DR (DE); DECKERS GREGOR DR (DE);
SOCZKA-GUTH THOMAS DR (DE); FRANK GEORG DR (DE);
MILLAUER HANS DR (DE) ;

Applicant(s): HOECHST AG (DE) ;

Application Number: DE19971054304 19971208 ;

Priority Number(s): DE19971054304 19971208 ;

IPC Classification: B01J13/00 ; B01J31/06 ; H01M4/92 ;

Equivalents: EP1039968 (WO9929423), WO9929423

ABSTRACT:

The invention relates to soluble nanoparticles having a diameter of 0.5 to 3 nm, preferably of 1 to 2 nm, containing the platinum alone or platinum and other metals of the platinum group. The nanoparticles are embedded in a protective colloid containing polymeric betaine which can be degraded by hydrolysis. The betaine is preferably a carbobetaine of formula -NRR-(-CH₂)_n-CO₂-, a phosphobetaine of formula -NRR₂-(-CH₂)_n-PO₃- or, preferably a sulfobetaine of formula -NRR₂-(-CH₂)_n-SO₃-, whereby R and R, independent of one another, can be the same or different, and represent alkyl radicals of 1 to 6 carbon atoms, and n represents 1, 2, or 3. In addition, the invention relates to a method for producing the nanoparticles and catalysts produced therefrom as well as to their utilization for fuel cells.



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenl gungsschrift**
⑩ **DE 197 54 304 A 1**

⑦① Aktenzeichen: 197 54 304.9
⑦② Anmeldetag: 8. 12. 97
⑦③ Offenlegungstag: 10. 6. 99

⑤① Int. Cl.⁶
B 01 J 13/00
B 01 J 31/06
H 01 M 4/92
// (B01J 31/06,
103:66)(B01J 31/06,
105:12)

DE 197 54 304 A 1

⑦① Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:
Soczka-Guth, Thomas, Dr., 65719 Hofheim, DE;
Bönsel, Harald, Dr., 65529 Waldems, DE; Frank,
Georg, Dr., 72074 Tübingen, DE; Deckers, Gregor,
Dr., 65929 Frankfurt, DE; Millauer, Hans, Dr., 81241
München, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Polybetain-stabilisierte Platin-Nanopartikel, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung für Elektrokatalysatoren in Brennstoffzellen
- ⑤⑦ Lösliche Nanopartikel, mit einem Durchmesser von 0,5 bis 3 nm, vorzugsweise von 1 bis 2 nm, die Platin allein oder Platin und andere Metalle der Platingruppe enthalten und in ein durch Hydrolyse abbaubares, polymere Betaine enthaltendes Schutzkolloid eingebettet sind. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Betain um ein Carbobetain der Formel $-N^+R^1R^2-(CH_2)_n-CO_2^-$, einem Phosphobetain der Formel $-N^+R^1R^2-(CH_2)_n-PO_3^-$ oder, vorzugsweise, um ein Sulfobetain der Formel $-N^+R^1R^2-(CH_2)_n-SO_3^-$, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können, und Alkylreste von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, und n 1, 2 oder 3 bedeutet. Weiterhin beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung der Nanopartikel und daraus hergestellte Katalysatoren sowie deren Verwendung für Brennstoffzellen.

DE 197 54 304 A 1

Gegenstand der Erfindung sind lösliche Nanopartikel, welche Platin allein oder Platin zusammen mit anderen Metallen der Platingruppe enthalten und durch Schutzkolloide stabilisiert sind, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung nach dem Sol-Prozeß, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzkolloide ganz oder teilweise aus Polymeren bestehen, welche Seitenketten mit einer Sulfobetain-Gruppe tragen und durch Hydrolyse abbaubar sind. Gegenstand der Erfindung sind ferner aus den vorstehend genannten Nanopartikeln hergestellte Katalysatoren und deren Verwendung für Elektroden von Membranbrennstoffzellen.

Elektrische Antriebe zum Betrieb von Kraftfahrzeugen besitzen aus Gründen knapper werdender Energiereserven und des Umweltschutzes eine herausragende Bedeutung als zukunftsweisende Alternative zu den herkömmlichen Verbrennungskraftmaschinen. Ein erhebliches technisches Problem bereitet dabei noch die Bereitstellung der elektrischen Energie an Bord des Fahrzeugs. Mit wiederaufladbaren Batterien betriebene Fahrzeuge besitzen nur eine geringe Speicherkapazität und gestatten daher nur begrenzte Reichweiten. Dagegen bieten Brennstoffzellen, welche die elektrische Energie an Bord des Fahrzeugs aus einem chemischen Brennstoff erzeugen, wegen der hohen Speicherdichte des chemischen Energieträgers und wegen ihres überlegenen Wirkungsgrades bei der Energieumwandlung vergleichbare Reichweiten wie die derzeitigen Verbrennungsmotoren.

Für Antriebszwecke haben Brennstoffzellen auf der Basis von Platinkatalysatoren und von polymeren Festelektrolyt-Membranen erhebliche Vorteile. Wegen ihrer Bauweise werden Membranbrennstoffzellen als "polymer electrode membrane fuel cells", PEMFC oder auch PEFC bezeichnet.

Obgleich bereits ein hochentwickelter Stand der Technik für Membranbrennstoffzellen existiert, ist für eine wirtschaftliche Anwendung serienmäßiger Elektroantriebe in Kraftfahrzeugen eine weitere Verbesserung der Leistung bei gleichzeitig geringerem Einsatz des teuren Edelmetalls Platin erforderlich.

Das Kernstück einer PEMFC bildet eine gasdichte, für Protonen durchlässige Membran aus einem Kationenaustauschepolymer, d. h. aus einem Polymer, an welches negativ geladene, saure Gruppen gebunden sind. Beide Seiten der Membran sind mit einer dünnen Schicht aus einem Gemisch von nanodispersen Platinpartikeln und feinen Teilchen aus elektrisch leitfähigem Kohlenstoff bedeckt. Das Platin wirkt als Katalysator für die beiden elektrochemischen Teilschritte, die Oxidation des Brennstoffes an der Anode und die Reduktion des Sauerstoffs an der Kathode. Die jeweils äußere Abdeckung der Platin/Kohlenstoff-Schicht besteht aus dem Stromkollektor, einem gasdurchlässigen Vlies oder Papier aus elektrisch leitenden Kohlefasern. Zusammen mit der Platin/Kohlenstoff-Schicht bildet der Stromkollektor die Anode bzw. die Kathode der Brennstoffzelle. Die komplette Anordnung aller Komponenten, Anode-Membran-Kathode bezeichnet man als "membrane electrode assembly" (MEA).

Der Antransport der gasförmigen Reaktanden an die Elektroden, d. h. des Brennstoffs an die Anode bzw. des Luftsauerstoffs an die Kathode erfolgt von rückwärts durch den gasdurchlässigen Stromkollektor. Der anodische Stromkollektor dient zur Ableitung der Elektronen, die bei der Oxidation des Brennstoffs frei werden. Der kathodische Stromkollektor dient der Zuführung von Elektronen, die an der Kathode für die Reduktion des Sauerstoffs benötigt werden. Der externe, elektronische Ladungsfluß von der Anode zur Kathode entspricht dem äußeren Stromkreis mit dem dazwischengeschalteten Stromverbraucher.

Der interne, protische Ladungstransport erfolgt in der Weise, daß die an der Anode bei der Oxidation des Brennstoffs gebildeten Protonen mit Hilfe der negativ geladenen Festionen durch die Kationenaustauschermembran an die Kathode transportiert werden und sich dort mit den Reduktionsprodukten des Sauerstoffs zu Wasser vereinigen.

J. Electrochem. Soc. 143 (1996) L7 beschreibt Platin-Kolloide auf einem hochporösen Kohlenstoff-Träger. Die Platinpartikel werden nach dem Tränkverfahren auf dem Träger erzeugt.

WO 91/19 566 offenbart Legierungen von Edelmetallen mit Kobalt, Chrom und/oder Vanadium auf Kohlenstoff-Trägern, die durch schrittweise Abscheidung der Metalle auf dem Träger und nachfolgendes Calcinieren erzeugt werden.

EP-A-0 106 197 offenbart Katalysatoren bestehend u. a. aus dünnen, flachen Platin-Kristalliten auf einem Graphitträger sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung gekennzeichnet durch eine elektrochemische Abscheidung auf dem Träger.

DE-A-27 19 006 beansprucht Katalysatoren, bei denen die Kationen des katalytisch aktiven Metalls über saure Gruppen des Kohlenstoff-Trägers gebunden werden und der Katalysator ohne vorherige Reduktion in dem zu katalysierenden Prozeß verwendet wird.

Ferner ist bekannt, daß man Heterogenkatalysatoren für chemische und elektrochemische Prozesse, deren aktive Zentren aus einem Metall, insbesondere einem Edelmetall bestehen, auf der Basis eines Sol-Prozesses herstellen kann. Dabei erzeugt man zunächst ein Sol des betreffenden, katalytisch aktiven Metalls oder ggf. mehrerer Metalle in einer separaten Verfahrensstufe und immobilisiert anschließend die gelösten bzw. solubilisierten Nanopartikel auf dem Träger. Der generelle Vorteil des Sol-Verfahrens besteht in der erzielbaren, hohen Dispersität der Partikel, wobei die Untergrenze beispielsweise bei Platin derzeit etwa an 1 Nanometer heran reicht.

Allgemeine Beschreibungen dieser Methode finden sich unter anderem in (a) B. C. Gates, L. Gucci, H. Knözinger, Metal Clusters in Catalysis, Elsevier, Amsterdam, 1986; (b) J.S. Bradley in Clusters and Colloids, VCH, Weinheim 1994, S. 459-544; (c) B. C. Gates, Chem. Rev. 1995, 95, 511-522.

Im allgemeinen werden die Sole unter Verwendung eines Stabilisators hergestellt, insbesondere dann, wenn man weiterverarbeitbare Sole mit einer Metallkonzentration von 0,1% oder höher benötigt. Der Stabilisator umhüllt die Metallpartikel und verhindert das Zusammenballen der Partikel durch elektrostatische oder sterische Abstoßung. Darüber hinaus beeinflußt der Stabilisator in gewissem Grad die Löslichkeit der Partikel.

Als Stabilisatoren kommen sowohl niedermolekulare Verbindungen als auch polymere Verbindungen in Betracht.

Platin-Sole, die niedermolekulare, in Hauptsache tensidische Stabilisatoren enthalten, und ihre Verwendung zur Herstellung von Katalysatoren für Brennstoffzellen sind mehrfach beschrieben worden:

EP-A-0 672 765 offenbart die elektrochemische Herstellung von Platin-Hydrosolen unter Verwendung von kationischen und betainischen Stabilisatoren sowie daraus hergestellte Katalysatoren, die sich unter anderem für Brennstoffzellen eignen sollen.

DE-A-44 43 701 offenbart platinhaltige Schalenkatalysatoren, die sich für Brennstoffzellen eignen sollen. Dabei bilden die Pt-Partikel eine bis 200 nm in die Tiefe des Trägerkorns reichende Schale. Ferner wird ein Verfahren zu ihrer Herstellung über ein kationisch stabilisiertes Hydrosol beansprucht.

DE-A-44 43 705 beansprucht die Herstellung von Tensid-stabilisierten Metallkolloiden als Vorläufer für Heterogenkatalysatoren.

Platin-Sole, die polymere Stabilisatoren enthalten, und ihre Verwendung zur Herstellung von Katalysatoren, unter anderem auch für Brennstoffzellen, sind ebenfalls beschrieben worden. Dabei handelt es sich beispielsweise um Polyacrylsäure, Polyvinylalkohol oder Poly-(N-vinylpyrrolidon). Außer dem Zwecke der Stabilisierung des betreffenden Sols haben die genannten Polymere keine funktionale Bedeutung erlangt.

J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 7214 beschreibt Platin-Kolloide für die Photolyse von Wasser mit einem hydrodynamischen Durchmesser von 22 bis 106 nm, welche mit Polyvinylalkohol stabilisiert sind.

Chemistry Letters 1981 793 beschreibt polymer-gestützte Platin-Kolloide von etwa 1,5 bis 3,5 nm, welche unter Verwendung von Poly-(N-vinylpyrrolidon) oder Polyvinylalkohol hergestellt wurden.

Science 272 (1996) 1924 beschreibt mit Natrium-Polyacrylat stabilisierte Platinpartikel. Es wurde gefunden, daß die Kantenlänge und die Kristallform der Partikel von der Stabilisatormenge bezogen auf das Platin abhängt.

Ferner wurde auch schon gezeigt, daß man auf die Anwesenheit eines Stabilisators verzichten kann, wenn man das Sol in Gegenwart eines Trägers erzeugt. DE-A-25 59 617 offenbart die Herstellung von Katalysatoren, indem man ein Platinsalz in Gegenwart eines Trägers in ein metastabiles Kolloid überführt, welches auf dem Träger niedergeschlagen wird.

US-A-4 937 220 offenbart ein Verfahren zur Verminderung der Rekristallisation, indem man eine Dispersion aus unterschiedlichen Kristallgrößen und -formen auf den Kohlenstoff-Träger aufbringt.

DE-A-2848138 lehrt ein Verfahren zur Verminderung der Rekristallisation, indem poröser Kohlenstoff auf und um die auf den Kohlenstoff-Teilchen befindlichen Platinkristallite abgeschieden wird.

US-A-4 610 938 offenbart Elektroden für Brennstoffzellen, an deren katalytisch wirksame Oberfläche eine Schicht eines fluorierten, saure Gruppen tragenden Polymers angrenzt.

US-A-4 876 115 beschreibt die Beschichtung von Kohlenstoff-Trägern, welche mit Platin-Partikeln von 2 bis 5 Nanometern Durchmesser in einer Menge von etwa 0,35 mg/cm² Pt beladen sind, mit einem perfluorierten Kationenaustauscherharz zur Erhöhung der Protonenleitfähigkeit.

Dem verlustarmen Verlauf von elektrochemischen Prozessen und Stofftransportprozessen, welche in beiden Elektrodenschichten einer Membranbrennstoffzelle existieren, hat man bisher in der Praxis nur teilweise Rechnung tragen können. Ein erhebliche Teil des eingesetzten Platins ist infolge unzureichender Kontaktierung mit der elektronen- und/oder der protonenleitenden Phase nicht oder nur beschränkt arbeitsfähig, was letzten Endes zu einer verminderten Leistung der Zelle führt und in herkömmlichen Systemen durch sehr hohe Platinbeladungen kompensiert wird. Es hat sich insbesondere gezeigt, daß man mehr Platin benötigt als zur Erzielung einer bestimmten elektrischen Leistung an sich erforderlich wäre. In der Praxis beträgt der Platineinsatz etwa 0,5 bis 4 mg/cm² Membranfläche. Das entspricht bisher mehreren 100 g Platin für ein verkehrstüchtiges Fahrzeug mit einer Motorleistung von 40–50 kW. In wissenschaftlichen Veröffentlichungen und Patenten werden zwar bereits zum Teil erheblich geringere Platin-Einsatzmengen in der Größenordnung von 0,1 bis 0,2 mg/cm² genannt. Unter den realistischen Bedingungen des Straßenverkehrs eingesetzte Brennstoffzellen erfordern aber nach wie vor einen deutlich höheren Platineinsatz.

Ein entscheidender Grund für den erhöhten Platinbedarf beruht auf dem bisher vorwiegend angewandten Herstellungsverfahren für das Platin/Kohlenstoff-Gemisch. Bei diesem Verfahren wird die Lösung einer reduzierbaren oder fällbaren Platinverbindung durch Tränken oder Sprühen auf den Kohlenstoff-Träger aufgebracht. Anschließend wird die Platinverbindung durch Fällung und/oder chemische Reduktion in feindisperse Platin- oder Platinoxidpartikel überführt, wobei es häufig zur Bildung von größeren Teilchen von bis zu einigen 10 bis 100 nm kommt. Dadurch tritt eine Abschwächung der katalytischen Aktivität infolge der Verringerung der spezifischen Platinoberfläche ein.

Es ist ferner bekannt, daß ein Platinkatalysator auf einem Kohlenstoff-Träger unter den üblichen Betriebsbedingungen, d. h. bei erhöhter Temperatur an Oberfläche verliert.

Die beschriebenen Zusammenhänge zwischen der Partikelgröße der Metallzentren und ihrer katalytischen Aktivität einerseits und der festgestellten Tendenz zur Teilchenvergrößerung durch Agglomeration andererseits erfordern die exakte Kontrolle über Größe der Partikel und über die Mikrostruktur der sie umgebenden Matrix. Der benötigte Grad dieser Eigenschaften konnte bisher mit konventionellen Präparationstechniken nicht erzielt werden.

Auf dem Hintergrund des Standes der Technik bestand die Aufgabe darin, erstens eine hohe Dispersion der katalytisch wirksamen Platinzentren zu erzielen, zweitens einen ungehinderten Transport von Edukten, Produkten sowie Protonen und Elektronen zu gewährleisten und drittens die Rekristallisation der Platinpartikel zu größeren Teilchen auf dem Kohlenstoff-Träger herabzusetzen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß man durch den Einsatz von polymeren Betainen Sole mit besonders kleinen Partikeln mit einem Durchmesser von typischerweise 1 Nanometer erhält. Dadurch wird eine sehr hohe Dispersität und damit ein sparsamer Einsatz der teuren Edelmetalle erzielt.

Gegenstand der Erfindung sind Nanopartikel, die Platin allein oder Platin und andere Metalle der Platingruppe enthalten, und in ein durch Hydrolyse abbaubares, polymere Betaine enthaltendes Schutzkolloid eingebettet sind.

Gegenstand der Erfindungen ist ferner ein Verfahren, um die vorstehend genannten Nanopartikel in feiner, gleichmäßiger Verteilung auf der Oberfläche oder in oberflächennahen Bereichen eines Kohlenstoff-Trägers zu immobilisieren und gegebenenfalls das Schutzkolloid anschließend durch hydrolytischen Abbau ganz oder teilweise zu entfernen.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Nanopartikeln, enthaltend Platin allein oder Platin und andere Metalle der Platingruppe, und eingebettet in ein durch Hydrolyse abbaubares, polymere Betaine enthaltendes Schutzkolloid, durch Umsetzung einer Platinverbindung allein oder einer Platinverbindung zusammen mit einer oder mehreren Verbindungen von Metallen ausgewählt aus der Gruppe Rhodium, Ruthenium, Iridium und Palladium, mit einem Reduktionsmittel in Wasser oder einem Lösemittel, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reduktion in Gegenwart eines polymeren Betains durchführt, oder das polymere Betain nach dem Reduktionsschritt zu dem Sol gibt,

und ggf. anschließend das stabilisierte Sol durch Umfällen reinigt und/oder durch Eindampfen aufkonzentriert.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für Brennstoffzellen, dadurch gekennzeichnet, daß man einen feindispersen Träger, beispielsweise aus Kohlenstoff, Ruß oder Graphit, mit einem Sol der vorstehend genannten Nanopartikel in Kontakt bringt, den gebildeten Katalysator durch Abfiltrieren oder Abzentrifugieren von der flüssigen Phase abtrennt und gegebenenfalls das Schutzkolloid anschließend durch Behandlung mit einer Base von dem Katalysator ganz oder teilweise entfernt.

Die aus der Erfindung hervorgehenden Nanopartikel bzw. die daraus gewonnenen Katalysatoren sind prinzipiell für die Anode und die Kathode einer Membranbrennstoffzelle geeignet. Eine unterschiedliche Gestaltung von Nanopartikeln bzw. Katalysatoren für die Anode bzw. die Kathode im Rahmen der Erfindung ist aber nicht ausgeschlossen, sondern

Die Sole der Nanopartikel werden, vorzugsweise nach vorangegangener Reinigung und Aufkonzentration, auf den Träger aufgebracht, wobei die Stabilisatorhülle im wesentlichen erhalten bleibt.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß man nach der Immobilisierung die aus einem polymeren Betain bestehende Umhüllung von den katalytisch wirksamen Zentren ganz oder teilweise entfernt. Durch diese Maßnahme wird der Transport der Elektronen und/oder Protonen von bzw. zu den Zentren unterstützt. Die dafür erfindungsgemäß einzusetzenden polymeren Betaine bestehen zum Beispiel aus Derivaten der Polyacrylsäure, bei welchen die Betaingruppen tragenden Seitenketten über Carbonsäureestergruppe und/oder eine Carbonsäureamidgruppe mit der Polymerhauptkette verknüpft sind. Der Abbau erfolgt durch Hydrolyse der Carbonsäureestergruppe bzw. Carbonsäureamidgruppe. Die Spaltung kann durch Behandlung des Katalysators mit einer Base beispielsweise mit einem Alkalihydroxid oder Ammoniak vorgenommen werden.

Die erfindungsgemäß erhältlichen, löslichen Nanopartikel sind Teilchen mit einem Durchmesser von etwa 0,5 bis 3 Nanometer, vorzugsweise von etwa 1 bis 2 Nanometer bezogen auf den Metallkern. Die Partikel sind in Wasser oder einem organischen Lösemittel löslich, wobei "löslich" auch "solubilisierbar", d. h. Sole bildend, bedeutet.

Bei der erfindungsgemäßen Herstellung von Nanopartikeln setzt man als Ausgangsstoffe die zur Verwendung kommenden Metalle in Form von löslichen Verbindungen, insbesondere wasserlöslichen Verbindungen ein, wie beispielsweise Hexachloroplatin(IV)-säure Hydrat, Hexachloroiridium(IV)-säure Hydrat, Palladium(II)-acetat, Iridium(III)-acetylacetonat, Ruthenium(III)-acetylacetonat, Ruthenium(III)-nitrat, Rhodium(III)-chlorid Hydrat. Die Metallverbindungen werden in Konzentration von etwa 0,1 bis 100 g pro Liter, vorzugsweise von 1 bis 50 g pro Liter bezogen auf das Lösemittel eingesetzt.

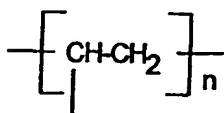
Erfindungsgemäß eingesetzte polymere Betaine sind aus einer im wesentlichen unverzweigten Polymethylen-Hauptkette und verschiedenartigen, Betain-Gruppen tragenden Seitenketten aufgebaut.

Zum Beispiel bestehen die Seitenketten aus einem Alkylenrest von etwa 2 bis 12 Kohlenstoff-Atomen, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoff-Atomen und tragen endständig eine Betain-Gruppe. Die Verknüpfung der Seitenkette mit der Hauptkette erfolgt über eine Carbonsäureester-Gruppe oder über eine Carbonsäureamid-Gruppe. Bei Polymeren der vorstehend beschriebenen Art läßt sich auf einfache Weise, zum Beispiel durch Umsetzung mit einer Base, die Seitenkette abspalten.

Die Seitenkette kann auch von einem N-haltigen, heterocyclischen Ringsystem, beispielsweise einem Pyridinring gebildet werden, wobei das Stickstoffatom der Betain-Gruppe dem Ringsystem angehört und die Verknüpfung mit der Hauptkette über Kohlenstoff- oder ggf. weitere Stickstoffatome des Ringsystems erfolgt.

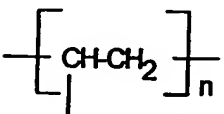
Die Betain-Gruppe kann aus einem Carbobetain, $-N^+R^1R^2-(CH_2)_n-CO_2^-$, einem Phosphobetain, $-N^+R^1R^2-(CH_2)_n-PO_3^-$ oder vorzugsweise aus einem Sulfobetain $-N^+R^1R^2-(CH_2)_n-SO_3^-$ bestehen, wobei R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene Alkylreste von 1 bis 6 Kohlenstoff-Atomen und n 1, 2 oder 3 bedeuten.

Geeignete Polymere sind beispielsweise Poly-[N,N-Dimethyl-N-methacryloxyethyl-N-(3-sulfopropyl)-ammonium betain] gemäß Formel 1,



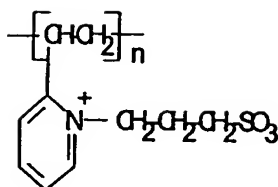
1

Poly-[N,N-Dimethyl-N-methacrylamidopropyl-N-(3-sulfopropyl)-ammonium betain] gemäß Formel 2,



2

Poly-(1-(3'-Sulfopropyl)-2-vinylpyridinium betain) gemäß Formel 3



5

Die vorstehend beschriebenen Polymere werden durch radikalische Polymerisation aus den entsprechenden Monomeren, die kommerziell verfügbar sind, hergestellt. Die Polybetaine weisen Polymerisationsgraden von etwa 50 bis 10000, vorzugsweise von 100 bis 1000 auf.

Man kann auch Copolymere, die aus verschiedenen Monomeren der vorstehend beschriebenen Kategorien aufgebaut sind, einsetzen.

Ferner können Copolymere eingesetzt werden, die aus den vorstehend beschriebenen Monomeren mit Betain-Gruppen sowie weiteren Monomeren wie beispielsweise Acrylsäure, Acrylsäureester, Acrylsäureamide, Carbonsäurevinylester, Vinyl-alkylether, N-Vinylpyridin, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcarbonsäureamide aufgebaut sind.

Für das erfindungsgemäße Verfahren werden die Polybetaine in Gewichtsmengen von 5 bis 2000%, vorzugsweise von 20 bis 400% bezogen auf das Metall bzw. die Metalle eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Wasser oder in einem Gemisch aus Wasser und einem (oder mehreren), mit Wasser mischbaren organischen Lösemittel(n) oder unter Ausschluß von Wasser in einem organischen Lösemittel durchgeführt.

Als Lösemittel kommen zum Beispiel in Frage Methanol, Ethanol, Ethylenglykol, Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan, Aceton, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid oder Dimethylacetamid. Bevorzugt ist die Herstellung von Solen in Wasser (Hydrosolen) oder in Wasser unter Zusatz von 1 bis 50 Gewichts-%, vorzugsweise von 5 bis 25% eines organischen Lösemittels.

Als Reduktionsmittel kommen alle üblichen Reduktionsmittel in Betracht, die ein ausreichend negatives Reduktionspotential aufweisen wie zum Beispiel Wasserstoff, Natriumborhydrid, Ethanol, Ethylenglykol, Hydroxymethansulfonsäure Natriumsalz. Als bevorzugtes Reduktionsmittel wird Hydroxymethansulfonsäure Natriumsalz (Rongalit®) verwendet. Das Reduktionsmittel wird im allgemeinen in stöchiometrischen Mengen bezogen auf die Metallverbindung(en), vorzugsweise aber in einem gewissen Überschuß eingesetzt. Der Überschuß kann beispielsweise 10 bis 100% betragen.

Die Herstellung der Sole erfolgt bei Temperaturen zwischen 0 und 200°C, vorzugsweise zwischen 20 und 100°C. Die Komponenten können im allgemeinen in beliebiger Reihenfolge zugegeben werden. Dabei ist es zweckmäßig, die Durchmischung durch Rühren zu unterstützen. Bei der bevorzugten Durchführung wird das Reduktionsmittel als Letztes zugegeben. Falls man das polymere Betain als erst nach der Reduktion zusetzt ist, hat die Zugabe vor dem Einsetzen der Zusammenballung zu erfolgen.

Die in den erfindungsgemäßen Solen enthaltenen Platin-Polybetain-Komplexe sind neue Verbindungen von relativ einheitlicher Zusammensetzung. Die transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung (TEM) der Partikel ergab eine sehr enge Größenverteilung. Typischerweise 90% der Partikel weichen weniger als 20% vom Mittelwert des Durchmessers ab. Der Durchmesser des Metallkerns hängt zu einem gewissen Grad von der Art und der Menge des eingesetzten Stabilisators ab. Er beträgt in der Regel unter 3 Nanometer, meistens unter 2 Nanometer. In den meisten Fällen liegt der Durchmesser des Metallkerns bei etwa 1 Nanometer.

Für die Weiterverarbeitung der Sole zu Katalysatoren, d. h. zur Herstellung des Platin/Ruß-Gemisches sind im allgemeinen Metallkonzentrationen von mindestens 10 g/Liter erwünscht. Die erfindungsgemäß erhaltenen Sole können ggf. durch schonendes Abdestillieren von Wasser und/oder des Lösemittels eingengt werden. Falls es erforderlich ist, können die erfindungsgemäß erhaltenen Sole in an sich bekannter Weise durch Umfällen gereinigt und ggf. gleichzeitig aufkonzentriert werden. Die Fällung eines kolloidal gelösten Platin-Kationentauscherpolymer Komplexes kann durch Zugabe von Aceton oder Isopropanol erfolgen. Die erhaltenen Platin-Kationentauscherpolymer-Gele sind in wieder in Wasser löslich. Die dadurch erzielbaren Metallkonzentrationen liegen zwischen 50 und 100 g/Liter.

Für die Herstellung von Katalysatoren werden die wie vorstehend beschrieben hergestellten wäßrigen Sole mit einem feinpulvrigen, leitfähigen Kohlenstoff-Träger in Kontakt gebracht und anschließend die flüssige Phase abgetrennt. Dabei erfolgt eine Immobilisierung des Platin-Kationentauscherpolymer Komplexes auf dem Trägerteilchen. Es wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Platin-Kationentauscherpolymer Komplexe sich dabei bevorzugt auf der Oberfläche oder in oberflächennahen Bereichen des Trägers ablagern und eine gute Haftung auf dem Träger aufweisen.

Der Träger besteht aus feindispersen Kohlenstoff, Ruß oder Graphit. Bevorzugt werden spezielle, elektrisch leitfähige Kohlenstoffe (Carbon Black) verwendet, die als kommerziell verfügbar sind, beispielsweise Vulcan XC 72R.

Die einzusetzenden Kohlenstoff-Träger können vor oder nach der Beladung mit den erfindungsgemäßen Pt-Nanopartikeln zusätzlich mit Materialien beaufschlagt werden, beispielsweise mit protonenleitenden Polymeren. Diese Vorgehensweise ist dem Grundsatz nach beschrieben in US-A-4 876 115.

Eine Form der Durchführung der Beladung des Kohlenstoff-Trägers besteht darin, daß man zu einer Suspension des Trägers in Wasser oder einem Wasser/Alkohol-Gemisch das Sol unter Durchmischung einträgt, die Suspension nachrührt und das Platin/Kohlenstoff-Gemisch durch Filtrieren oder Zentrifugieren isoliert.

Beispiel 1

In einem 2L-Erlenmeyerkolben wurden 1000 ml entsalztes Wasser vorgelegt. Dazu gab man 2,50 g (ca. 5 mMol) Hexachloroplatinsäure Hydrat (Platingehalt ca.40%) und fügte tropfenweise 5%ige Ammoniaklösung hinzu bis ein pH-Wert von 7 erreicht war. Dann fügte man bei 95°C unter Rühren 1,00 g Poly-[N,N-Dimethyl-N-methacryloxyethyl-N-(3-

65

sulfopropyl)-ammonium betain] gemäß Formel 1 und anschließend eine Lösung von 2,50 g (21 mMol) Hydroxymethansulfinsäure, Natriumsalz Dihydrat (Rongalit®) in 20 ml entsalztem Wasser hinzu. Man ließ auf Raumtemperatur abkühlen und 8 h stehen, versetzte das Hydrosol mit 1000 ml Aceton, rührte 5 min durch und ließ den ausgefallenen Niederschlag 15 h absitzen. Nach Abdekantieren der Hauptmenge des Überstandes zentrifugierte man den Rest 15 min bei 7000 Upm. Der Zentrifugenrückstand wurde restlos in Wasser zu 20,0 g gelöst, wobei ein dunkel-rotbraunes Sol entstand.

Beispiel 2

In einem 2L-Erlenmeyerkolben wurden 1000 ml entsalztes Wasser vorgelegt. Dazu gab man 2,50 g (ca. 5 mMol) Hexachloroplatinsäure Hydrat (Platingehalt ca. 40%) und fügte tropfenweise 5%ige Ammoniaklösung hinzu bis ein pH-Wert von 7 erreicht war. Dann fügte man bei 95°C unter Rühren 1,00 g Poly-(N,N-Dimethyl-N-methacrylamidopropyl-N-(3-sulfopropyl)-ammonium betain] gemäß Formel 2 hinzu und verfuhr anschließend weiter wie in Beispiel 1 beschrieben. Nach Aufarbeitung erhält man 20,0 g eines dunkel-rotbraunen Sols.

Beispiel 3

In einem 2L-Erlenmeyerkolben wurden 1000 ml entsalztes Wasser vorgelegt. Dazu gab man 2,50 g (ca. 5 mMol) Hexachloroplatinsäure Hydrat (Platingehalt ca. 40%) und fügte tropfenweise 5%ige Ammoniaklösung hinzu bis ein pH-Wert von 7 erreicht war. Dann fügte man bei 95°C unter Rühren 1,00 g Poly-[1-(3'-Sulfopropyl)-2-vinylpyridinium betain] gemäß Formel 3 hinzu und verfuhr anschließend weiter wie in Beispiel 1 beschrieben.

Beispiel 4

In einem mit 5 Porzellankugeln (Durchmesser 10 mm) bestückten 100 ml-Rundkoben wurden 2,00 g *Vulcan XC 72R (Hersteller: Cabot B.V., Rozenburg, Niederlande), 20 ml Wasser und 5 ml Methanol vorgelegt und 4 h durch Drehen bei 100 UpM am Rotationsverdampfer vermischt. Zu der erhaltenen, gleichmäßigen Suspension pumpte man im Verlauf von 0,5 h bei 20–25°C unter fortgesetztem Drehen 8,0 g (ca. 0,4 g Platin; Stabilisator: Poly-[N,N-Dimethyl-N-methacryloxyethyl-N-(3-sulfopropyl)-ammonium betain]) Sol-Konzentrat zu, welches gemäß Beispiel 1 hergestellt worden war und mit 5 ml Wasser verdünnt wurde. Anschließend wurde die Suspension noch 3 h gedreht. Die beschichtete Kohle wurde zentrifugiert und im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet. Die Auswaage betrug 2,47 g.

Die Analyse des erhaltenen Katalysators ergab 11% Platin (ICP-OES).

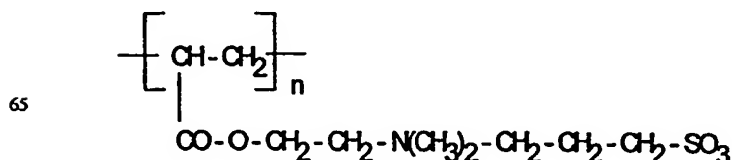
Die TEM-Analyse des Katalysators (Transmissionselektronenmikroskop: Philips CM 30; die Teilchen wurden auf ein mit Kohlenstoff befilmtes Kupfernetz aufgebracht) ergab einen feinen Belag von Platinpartikeln, deren Durchmesser maximal etwa 1 Nanometer betrug.

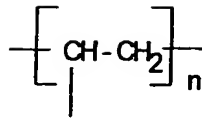
Beispiel 5

Es wurde eine Immobilisierung analog Beispiel 4 durchgeführt. Als Trägermaterial wurde 2,00 g *Vulcan XC 72R (Hersteller: Cabot B.V., Rozenburg, Niederlande) eingesetzt, das zuvor mit einer Lösung von sulfoniertem Polyetheretherketon (PEEK), Molekulargewicht M_n ca. 80 000, Sulfonierungsgrad 50,7%, behandelt worden war. Es wurden 6,6 g (ca. 0,33 g Platin, Stabilisator: Poly-[N,N-Dimethyl-N-methacryloxyethyl-N-(3-sulfopropyl)-ammonium betain]) Sol-Konzentrat benutzt, welches gemäß Beispiel 1 hergestellt worden war. Die Auswaage betrug 1,9 g.

Patentansprüche

1. Nanopartikel, die Platin allein oder Platin und andere Metalle der Platingruppe enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie in ein durch Hydrolyse abbaubares, polymere Betaine enthaltendes Schutzkolloid eingebettet sind.
2. Lösliche Nanopartikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Durchmesser von 0,5 bis 3 nm, vorzugsweise von 1 bis 2 nm aufweisen.
3. Lösliche Nanopartikel nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Polymer mit Betain-Gruppen enthalten, das eine Seitenkette trägt, die aus einem Alkylenrest mit etwa 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatomen besteht.
4. Lösliche Nanopartikel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Betain um ein Carbobetain der Formel $-N^+R^1R^2-(CH_2)_n-CO_2^-$, einem Phosphobetain der Formel $-N^+R^1R^2-(CH_2)_n-PO_3^-$ oder, vorzugsweise, um ein Sulfobetain der Formel $-N^+R^1R^2-(CH_2)_n-SO_3^-$ handelt, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können, und Alkylreste von 1 bis 6 Kohlenstoffatome bedeuten, und n 1, 2 oder 3 bedeutet.
5. Lösliche Nanopartikel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzkolloide Verbindungen der Formeln

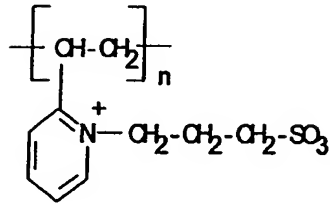




2

5

oder



3

10

15

sind, worin n 1, 2 oder 3 bedeutet.

20

6. Lösliche Nanopartikel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Polymer mit Betain-Gruppen enthalten, das einen Polymerisationsgrad von 50 bis 10000, vorzugsweise von 100 bis 1000 aufweist.

7. Lösliche Nanopartikel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Polymer enthalten, das neben Monomeren, die Betain-Gruppen enthalten, auch Monomere ausgewählt aus der Gruppe Acrylsäure, Acrylsäureester, Acrylsäureamide, Carbonsäurevinylester, Vinyl-alkylether, N-Vinylpyridin, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcarbonsäureamide enthält.

25

8. Verfahren zur Herstellung von löslichen Nanopartikeln nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 durch Umsetzung einer Platinverbindung allein oder einer Platinverbindung zusammen mit einer oder mehreren Verbindungen/von Metallen ausgewählt aus der Gruppe Rhodium, Ruthenium, Iridium und Palladium, mit einem Reduktionsmittel in Wasser oder einem Lösemittel, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reduktion in Gegenwart eines polymeren Betains durchführt, oder das polymere Betain nach dem Reduktionsschritt zu dem Sol gibt.

30

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Sol durch Umfällen gereinigt und/oder durch Eindampfen aufkonzentriert wird.

10. Verfahren nach Anspruch 8 und/oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsstoffe für die Herstellung der löslichen Nanopartikel lösliche Verbindungen, insbesondere wasserlösliche Salze, speziell Hexachloroplatin(IV)-säure Hydrat, Hexachloroiridium(IV)-säure Hydrat, Palladium(II)-acetat, Iridium(III)-acetylacetonat, Ruthenium(III)-acetylacetonat, Ruthenium(III)-nitrat, Rhodium(III)-chlorid Hydrat sind.

35

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsstoffe für die Herstellung der löslichen Nanopartikel in Konzentrationen von etwa 0,1 bis 100 g pro Liter, vorzugsweise von 1 bis 50 g pro Liter bezogen auf das Lösemittel eingesetzt werden.

40

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Reduktionsmittel Wasserstoff, Natriumborhydrid, Ethanol, Ethylenglykol oder, bevorzugt, Hydroxymethansulfonsäure-Natriumsalz verwendet werden.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel in stöchiometrischen Mengen bezogen auf die Metallverbindung(en), oder, vorzugsweise, im Überschuß von 10 bis 100% verwendet wird.

45

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösemittel Methanol, Ethanol, Ethylenglykol, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder Tetrahydrofuran, oder eine Mischung dieser Stoffe mit Wasser ist.

50

15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es bei Temperaturen von 0 bis 200, vorzugsweise von 20 bis 100°C durchgeführt wird.

16. Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man zu ihrer Herstellung einen Kohlenstoffträger mit einem Sol der Nanopartikel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 in Kontakt bringt.

17. Katalysatoren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit protonenleitenden Polymeren beaufschlagt sind.

55

18. Verwendung von Katalysatoren nach Anspruch 16 und/oder 17 in Brennstoffzellen.

60

65

- Leerseite -